

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt: 85400236.7

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 08 G 18/42**  
**C 08 G 18/10, C 08 G 18/66**

(22) Date de dépôt: 13.02.85

(30) Priorité: 23.02.84 FR 8402741

(43) Date de publication de la demande:  
02.10.85 Bulletin 85/40

(84) Etats contractants désignés:  
AT BE CH DE GB IT LI LU NL SE

(71) Demandeur: WITCO CHEMICAL  
10, rue Cambacérès  
F-75008 Paris(FR)

(72) Inventeur: Vinches, Gérard  
18, rue Tatin  
F-27400 Louviers(FR)

(72) Inventeur: Fiquet, Line  
62, rue Lethuillier Pinel  
F-76100 Rouen(FR)

(74) Mandataire: Peuscet, Jacques  
3, Square de Maubeuge  
F-75009 Paris(FR)

(54) Procédé pour améliorer la résistance à l'hydrolyse des élastomères d'uréthane saturés, compositions pour la mise en oeuvre de ce procédé et produits obtenus.

(57) On améliore la résistance à l'hydrolyse d'un élastomère d'uréthane préparé par réaction d'un composé hydroxylé avec un prépolymère dans un rapport en poids entre 5/95 et 95/5; le composé hydroxylé consiste en au moins une résine polyester saturée et/ou au moins un agent d'allongement de chaîne, le cas échéant en présence d'additifs usuels, chaque résine et chaque agent d'allongement de chaîne ayant au moins deux fonctions OH terminales; le prépolymère est préparé par réaction d'au moins une résine polyester saturée ayant au moins deux fonctions OH terminales et d'au moins un isocyanate organique de fonctionnalité  $\geq 2$ , et en excès molaire. A cet effet, on remplace, pour la préparation d'au moins une résine polyester, une fraction du (ou des) polyacide(s) utilisé(s) par au moins un acide gras polymérisé essentiellement constitué d'un dimère et/ou d'un trimère, la charge initiale totale en acide(s) gras polymérisé(s) étant comprise entre 1 et 35% en poids, ramené au produit fini. La valeur de la charge à la rupture de l'élastomère est conservée au moins à 50% ou présente une valeur au moins égale à 5 MPa après hydrolyse.

EP 0 156 665 A1

PROCEDE POUR AMELIORER LA RESISTANCE A L'HYDROLYSE DES ELASTOMERES D'URETHANNE SATURES, COMPOSITIONS POUR LA MISE EN OEUVRE DE CE PROCEDE ET PRODUITS OBTENUS.

La présente invention se rapporte à un procédé  
5 pour améliorer la résistance à l'hydrolyse des élastomères d'uréthane à base de résines polyester saturées, aux compositions pour la mise en oeuvre de ce procédé, ainsi qu'aux produits obtenus par ce procédé.

On prépare généralement ces élastomères d'uréthane en faisant réagir un prépolymère, qui est le produit de réaction d'une résine polyester et d'un diisocyanate organique, sur un composé hydroxylé ; ce composé hydroxylé consiste, soit en au moins un agent d'allongement de chaîne, soit en au moins une résine polyester en présence d'un  
5 tensio-actif et d'un catalyseur, soit en un mélange : agent(s) d'allongement de chaîne/résine(s) polyester/agent tensio-actif et catalyseur. Pour la préparation de la résine polyester, on utilise, de façon courante, des diacides carboxyliques comme l'acide adipique.

Il apparaît que, pour certaines applications, les élastomères d'uréthane ainsi produits présentent une trop grande sensibilité à l'eau. C'est le cas en effet lorsque ces élastomères sont destinés à constituer des semelles de chaussures ; c'est également le cas lorsqu'ils entrent dans  
25 la réalisation de pièces mécaniques devant présenter une bonne résistance à l'hydrolyse.

La société déposante a découvert qu'en remplaçant par des acides gras polymérisés une partie des diacides carboxyliques entrant habituellement dans la préparation des  
30 résines polyester (utilisées tant pour la préparation du composé hydroxylé que pour la préparation du prépolymère), la résistance à l'hydrolyse des élastomères d'uréthane résultants était considérablement améliorée. Or, cette propriété des acides gras polymérisés n'était pas évidente pour  
35 l'homme de l'art qui analysait l'état antérieur de la

technique.

On connaît en effet, par le brevet canadien n° 987 827, un caoutchouc brut d'uréthane vulcanisable conduisant à un produit élastomère vulcanisé présentant une  
5 excellente résistance à l'hydrolyse. Pour préparer ce caoutchouc brut d'uréthane, on fait réagir un léger excès d'un diisocyanate organique avec un polyester-diol ; ce polyester-diol est préparé à partir d'un mélange (acide azélaïque/  
10 acide dimère en C<sub>36</sub>) et d'un mélange (butane-diol-1,4/ polypropylèneglycol) ; on fait ensuite un allongement de la chaîne à l'aide d'un polyol du type  $\alpha$ -allyl-éther de glycérol ou monoallyl-éther de triméthylolpropane. Ce caoutchouc brut peut alors être vulcanisé par le soufre, les groupements  
15 insaturés des polyols allongeurs de chaîne procurant la réticulation voulue lors de la vulcanisation.

Il est indiqué, dans le dernier paragraphe de la page 2 de ce brevet, que le caoutchouc brut d'uréthane, décrit dans le brevet canadien antérieur n° 928 447 et préparé  
20 en faisant réagir un diisocyanate organique avec un polyester préparé à partir d'acide azélaïque et d'un mélange butane-diol-1,4/propylèneglycol, présentait déjà une très bonne résistance à l'hydrolyse et de bonnes propriétés à basse température, mais cristallisait légèrement lorsqu'il était  
exposé pendant longtemps à ces basses températures.

25 Il en résulte que le brevet canadien n° 987 827 n'incite pas du tout l'homme de l'art à introduire des acides gras polymérisés dans les élastomère d'uréthane du type de ceux qui font l'objet de la présente demande de brevet qui ne sont pas, quant à eux, destinés à être vulcanisés, étant donné  
30 que la comparaison entre les deux caoutchoucs bruts d'uréthane définis dans les brevets canadiens susmentionnés laisse entendre que l'introduction de l'acide dimère ne permet que de résoudre le problème de la cristallisation à basse température.

35 On connaît également par le brevet polonais n°

98.184 des résines polyester élastiques et résistant à l'hydrolyse. Des acides dimères entrent dans la préparation de ces résines et il est indiqué dans ce brevet polonais que ces acides dimères confèrent l'élasticité en association  
5 avec du polypropylèneglycol ou du polybutylèneglycol de poids moléculaire compris entre 900 et 3500. On ne pouvait donc déduire de ce document que l'utilisation d'acides gras polymérisés en quantités spécifiques dans la préparation des résines polyester servant elles-mêmes à la préparation des élasto-  
10 mères d'uréthane conduirait à une amélioration très sensible de la résistance à l'hydrolyse de ces élastomères.

La même conclusion peut être faite à l'égard de nombreux documents de la littérature :

- le brevet allemand n° 2 904 184 indique que des  
15 polyesters, dans la préparation desquels entre de 1 à 30 % d'acides gras dimères, conduisent à des compositions de moulage qui présentent une plus grande résistance aux chocs;

- le brevet des Etats-Unis d'Amérique n°  
4 155 889 mentionne l'accroissement de la flexibilité d'un  
20 polyester grâce à l'introduction d'acides dimères ;

- le brevet des Etats-Unis d'Amérique n°  
3 068 254 décrit des mousses flexibles de polyuréthane préparées par réaction d'un composé contenant au moins deux groupes isocyanate et d'un polyester formé à partir de polyacides qui consistent uniquement en acides dimères et trimères et de diols contenant une pluralité de groupes éther,  
25 le choix de ces diols permettant d'abaisser la viscosité du polyester, cette viscosité élevée étant due à la présence des polyacides polymères ;

- le brevet des Etats-Unis d'Amérique n°  
3 264 236 décrit un polymère liquide qui consiste en un polyester dont les groupes hydroxyle terminaux ont été remplacés par des groupes isocyanate et qui est préparé à partir de diéthylèneglycol, et exclusivement des acides gras  
35 dimères et trimères comme polyacides. Ce polymère liquide

est destiné à être mélangé à un oxydant minéral et à un agent de durcissement pour constituer un agent propulseur solide. Les acides gras dimères et trimères ont ici pour but, d'une part, d'éviter que les polymères liquides ainsi préparés aient  
5 tendance à absorber l'eau de l'atmosphère, l'eau absorbée réagissant avec les groupes isocyanate réduisant ainsi leur nombre disponible pour la réaction de durcissement, et, d'autre part, de diminuer la viscosité du mélange ainsi que la température à laquelle doit se produire le durcisse-  
10 ment ;

- le brevet des Etats-Unis d'Amérique n°

3 383 343 décrit un polyester destiné à être filé et obtenu par réaction d'au moins un polyméthylèneglycol et d'au moins un acide dicarboxylique aromatique et d'au moins un  
15 acide gras dimère qui représente de 55 à 65% en poids du poids total des acides. Le rôle que peut jouer la présence des acides gras dimères n'est nullement évoqué ;

- le brevet des Etats-Unis d'Amérique n°

3 106 537 décrit des matières plastiques cellulaires consistant en produits de réaction de résines alkyde et de polyisocyanates présentant des propriétés physiques supérieures à  
20 des températures élevées. Des acides dimères peuvent entrer dans la formulation des résines ; toutefois, nulle part dans ce document, il n'est mis en évidence le rôle que peuvent  
25 jouer ces dimères dans le produit fini ;

- le brevet des Etats-Unis d'Amérique n°

3 349 049 décrit un revêtement de polyuréthane que l'on obtient en mélangeant une solution organique d'un composé polyfonctionnel contenant plusieurs groupes isocyanate libres  
30 et d'une solution organique d'un polyester à groupes hydroxyle terminaux dont les polyacides constitutifs comportent de 10 à 80 % en mole d'acides dimères, lesquels sont utilisés pour améliorer notamment la résistance chimique, la résistance aux chocs, la flexibilité de ces films ;

35 - le brevet des Etats-Unis d'Amérique n°

3 498 940 se rapporte à des polyester-uréthannes destinés à être mélangés à des résines phénoliques ou autres et à réagir avec ces dernières pour former des vernis stables à température élevée. Les acides gras dimères utilisés pour la préparation des polyesters sont supposés uniquement améliorer la flexibilité du polyester ;

- le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 406 134 décrit des compositions de revêtement d'uréthane durcissables à l'humidité, les revêtements résultants présentant une bonne résistance chimique et une bonne résistance à l'abrasion. Les dimères qui forment une partie des polyacides sont utilisés ici pour augmenter la résistance à l'abrasion de ces films.

En résumé, aucun des documents antérieurs précités ne suggère que la présence d'acides gras polymérisés, dans des proportions définies, est la cause d'une remarquable amélioration de la résistance à l'hydrolyse des élastomères d'uréthane saturés faisant l'objet de la présente invention.

En premier lieu, la présente invention a pour objet un procédé pour améliorer la résistance à l'hydrolyse d'un élastomère d'uréthane saturé, ledit élastomère étant préparé par réaction d'un composé hydroxylé avec un prépolymère, le rapport en poids composé hydroxylé/prépolymère étant compris entre 5/95 et 95/5, ledit composé hydroxylé consistant :

- soit en au moins un agent d'allongement de chaîne ;
  - soit en au moins une résine polyester saturée en présence d'additifs usuels ;
  - soit en un mélange d'au moins un agent d'allongement de chaîne et d'au moins une résine polyester saturée en présence d'additifs usuels,
- chaque agent d'allongement de chaîne et chaque résine polyester renfermant au moins deux fonctions hydroxyle terminales, ledit prépolymère étant préparé par réaction d'au moins une résine polyester saturée renfermant au moins deux fonctions hydroxyle terminales et d'au moins un isocyanate organique de fonction-

nalité au moins égale à 2, le (ou les) isocyanate(s) étant en excès molaire par rapport à la (ou aux) résine(s) polyester, chacune des résines polyester étant préparée par réaction d'au moins un polyacide sur au moins un polyol, caractérisé par le fait que l'on remplace, pour la préparation d'au moins une des résines polyester, une fraction du (ou des) polyacide(s) par au moins un acide gras polymérisé essentiellement constitué d'un dimère et/ou d'un trimère, la charge initiale totale en acide(s) gras polymérisé(s) étant comprise entre 1 et 35 % en poids, et, en particulier, entre 4 et 25 % en poids, ces pourcentages étant ramenés au produit fini.

Les acides gras polymérisés, responsables de l'amélioration de la résistance à l'hydrolyse des élastomères d'uréthane ainsi définis, peuvent, par conséquent, être utilisés dans la préparation du (ou des) polyesters entrant dans la formulation soit du composé hydroxylé, soit du prépolymère. On peut également les utiliser pour préparer au moins un polyester entrant dans la formulation du composé hydroxylé et, parallèlement, pour préparer au moins un polyester entrant dans la formulation du prépolymère.

Les polyols et les polyacides utilisés pour la préparation des résines polyester sont des polyols et polyacides saturés. L'introduction, conformément à la présente invention, des acides gras polymérisés obtenus à partir de polyacides insaturés introduit un taux résiduel d'insaturation ; il en résulte que les élastomères d'uréthane modifiés selon l'invention pourraient, quant à eux, être qualifiés de "sensiblement saturés".

On s'est aperçu qu'au-delà d'un taux de 35 % en poids d'acide(s) gras polymérisé(s), ce pourcentage étant ramené au produit fini, les résines polyester entrant dans la composition, tant du prépolymère que du composé hydroxylé, devenaient très visqueuses, ce qui conduisait à des difficultés pratiques de manipulation. De même, au-dessous d'un

taux de 1 % en poids d'acide(s) gras polymérisé(s), ce pourcentage étant ramené au produit fini, la résistance à l'hydrolyse des élastomères d'uréthane obtenus est peu significative.

5                   On a par ailleurs constaté que les trimères jouent un rôle important dans l'amélioration de la résistance à l'hydrolyse des élastomères d'uréthane présentement définis ; ainsi, la société déposante s'est aperçu que, lorsqu'elle utilisait un acide gras polymérisé de type classique comportant à la fois des dimères et des trimères, la résistance à l'hydrolyse d'un même élastomère d'uréthane augmente en règle générale au fur et à mesure que l'on augmente la proportion de trimères. Cependant, si, dans certains cas, l'homme de l'art pourra envisager d'introduire les trimères seuls, dans la plupart des cas, les trimères, qui engendrent un taux de réticulation plus important que les dimères et qui, de ce fait, peuvent accroître la viscosité des polyesters résultants, sont introduits conjointement avec les dimères, le taux préféré en trimères étant de l'ordre de 4 à 25 % en poids. On utilisera notamment un acide gras polymérisé renfermant 80 % en poids environ de dimère et 20 % en poids environ de trimère.

25                   On choisit les acides gras polymérisés notamment dans le groupe constitué par les dimères et trimères de monoacides aliphatiques insaturés ayant de 8 à 24 atomes de carbone et leurs mélanges entre eux. On citera, par exemple, les dimères et trimères des mélanges d'acides oléique, linoléique et linolénique, et, en particulier, les acides gras dimérisé et trimérisé de l'acide oléique.

30                   En pratique, on introduit les acides gras polymérisés sous la forme d'acides gras dimères et trimères qui sont obtenus par fractionnement d'acides gras polymérisés ou de mélanges d'acides gras polymérisés, et qui contiennent, en poids, moins de 1,5 % environ de monomères. En règle générale, ces acides gras polymérisés sont des mélanges de



monomères, dimères et trimères, les monomères introduits de cette manière ne jouant aucun rôle dans l'amélioration de la résistance à l'hydrolyse des élastomères d'uréthane résultants.

5 On utilise en particulier des acides gras polymérisés qui se présentent sous la forme d'une composition polymère qui est issue d'un mélange d'acides gras insaturés contenant en moyenne 18 atomes de carbone et qui renferme :

- 10
- de 0 à 1,5 % en poids de monomères ;
  - de 80 à 96 % en poids de dimères ; et
  - de 4 à 20 % en poids de trimères,

ces gammes de produits correspondant à des acides gras polymérisés généralement commercialisés sous la désignation d'"acides dimères".

15 Conformément à une autre caractéristique du procédé selon la présente invention, on choisit, de préférence, un rapport en poids composé hydroxylé/prépolymère de l'ordre de 60/40.

20 Conformément à d'autres caractéristiques du procédé selon la présente invention, on met en oeuvre des résines polyester-----saturées dont l'indice d'acide est inférieur à 2 et l'indice d'hydroxyle est compris entre environ 25 et 230 ; et on met en oeuvre un prépolymère dont la teneur en groupements isocyanate se situe entre 2 et 25 % en poids.

25 Le procédé selon l'invention pour obtenir les élastomères d'uréthane sensiblement saturés résistant à l'hydrolyse peut être décrit plus en détail comme suit :

On prépare les résines polyester de la façon  
30 suivante :

On réalise, pour chaque préparation, la réaction de condensation, dans les proportions voulues, d'au moins un diacide carboxylique (ou un anhydride d'acide dicarboxylique monomère), éventuellement en combinaison avec un  
35 acide gras polymérisé, sur au moins un polyol, à une tempé-

rature de l'ordre de 200-250°C, avec utilisation d'un catalyseur classique d'estérification ; la réaction d'estérification est poursuivie jusqu'à obtention d'au moins deux groupes hydroxyle par molécule de polyester et d'un indice d'acide inférieur à 2. De préférence, on poursuit la réaction jusqu'à obtention de deux groupes hydroxyle par molécule de polyester, et d'un indice d'acide compris entre 0,8 et 2.

Parmi les diacides carboxyliques utilisables, on citera l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique et leurs mélanges. On mentionnera, en particulier, l'acide adipique et un mélange en poids d' "acides dicarboxyliques" comprenant 22 à 32 % d'acide adipique, 40 à 45 % d'acide glutarique et 28 à 33 % d'acide succinique. Parmi les anhydrides d'acides carboxylique, on mentionnera l'anhydride phtalique, l'anhydride isophtalique et l'anhydride téréphtalique.

Parmi les polyols que l'on peut avantageusement utiliser, on citera, à titre d'exemples, les diols comme l'éthylèneglycol, les polyéthylèneglycols comme le diéthylèneglycol, le propylèneglycol, les polypropylèneglycols comme le dipropylèneglycol, le butanediol-1,4, l'hexane diol-1,6, le néopentylglycol ; les triols comme le glycérol et le triméthylolpropane ; et les polyols comme de pentaérythritol.

Les catalyseurs que l'on peut utiliser peuvent avantageusement être pris dans le groupe constitué par les titanates organiques, les acides alkylaryl- et alkylsulfo- niques, les acides phosphoriques, les sels d'étain, etc... Les catalyseurs peuvent être avantageusement présents dans le mélange réactionnel à une concentration comprise entre 0,004 % et 0,020 % en poids par rapport au poids du mélange réactionnel.

Le composé hydroxylé que l'on préfère est le mélange d'une (ou de plusieurs) résine(s) polyester préparée(s) de la façon que l'on vient d'indiquer avec un

"mélange catalytique" constitué par au moins un allongeur de chaîne, au moins un tensio-actif et au moins un catalyseur. On utilise également d'une manière avantageuse un composé hydroxylé constitué uniquement d'un (ou de plusieurs) agent(s) d'allongement de chaîne.

- 5 Les allongeurs de chaîne sont avantageusement choisis dans le groupe constitué par les polyols de faible poids moléculaire, par exemple le monoéthylèneglycol, le butanediol-1,4, le triméthylolpropane ou le glycérol, les amines aromatiques comme la méthylène bis (chloro-2 aniline),  
10 la méthylène bis (dipropylaniline), la diéthyl-toluènediamine, le di-p-aminobenzoate de triméthylèneglycol, et les polyamines aliphatiques comme l'isophorone diamine.

- Les tensio-actifs que l'on utilise sont avantageusement du type huiles minérales qui sont des mélanges d'hydrocarbures à structure naphténique et paraffinique, ou bien  
15 du type huiles siliconées.

Quant aux catalyseurs, ce sont avantageusement des catalyseurs de type aminés, par exemple le diaza-1,4 bicyclo-[2.2.2]-octane.

- 20 Pour préparer le prépolymère, on fait réagir au moins une résine polyester du type précité dans la préparation de laquelle on a, le cas échéant, utilisé un acide gras polymérisé, et au moins un isocyanate qui a une fonctionnalité au moins égale à 2 et qui est notamment un isocyanate  
25 aliphatique comme l'hexaméthylène diisocyanate-1,6 ou bien un isocyanate aromatique comme le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate ou le toluène diisocyanate.

- Comme indiqué ci-dessus, la partie isocyanate est en excès molaire par rapport à la résine polyester  
30 (ou aux résines polyester) de façon à obtenir un prépolymère à terminaisons isocyanate pouvant réagir avec les composés hydroxylés pour obtenir un élastomère de polyuréthane.

- La présente invention a également pour objet les  
35 compositions pour la mise en oeuvre du procédé précité ainsi que les élastomères obtenus par ce procédé.

Pour mieux faire comprendre l'objet de la présente invention, on va décrire maintenant, à titre purement illustratif et nullement limitatif, plusieurs exemples d'élastomères d'uréthane selon l'invention dont les propriétés

- 5 mécaniques après hydrolyse sont comparées à celles d'un élastomère de référence pour la fabrication duquel on n'a pas utilisé d'acides gras polymérisé pour préparer la résine polyester mise en oeuvre.

MODE OPERATOIRE GENERAL DE LA PREPARATION DES ELASTOMERES

10 D'URETHANNE.

A) Préparation d'une résine polyester

- On charge un réacteur avec le mélange du (ou des) diacide(s) et du (ou des) polyol(s) utilisés. On chauffe et on agite sous l'atmosphère d'un gaz inerte qui peut être  
15 de l'azote ou bien un gaz contenant de 11 à 13 % en poids de gaz carbonique, de 2 à 3 % en poids d'oxyde de carbone et moins de 10 ppm d'oxygène. On introduit le catalyseur utilisé. L'eau formée au cours de la réaction distille vers  
20 150°C pendant 1 à 4 heures et la température monte progressivement. On maintient la température à une valeur comprise entre 200 et 250°C jusqu'à obtention d'un indice d'acide inférieur à 2 et d'un indice d'hydroxyle (nombre de groupements OH) compris entre 25 et 230. Le temps total de la réaction est de 15 à 30 heures.

- 25 Il est bien entendu que pour la préparation d'un même élastomère d'uréthane, on peut utiliser conjointement plusieurs résines polyester.

- B) Préparation du composé hydroxylé (dans le cas où il consiste en un mélange : résine(s) polyester/allongeur(s)  
30 de chaîne/additifs usuels)

- On charge dans un mélangeur la résine polyester ou le mélange de résines polyester dont la préparation a été indiquée au paragraphe A et on y ajoute le mélange catalytique constitué par le (ou les) allongeur(s) de chaîne, le (ou les)  
35 tensio-actif(s) et le (ou les) catalyseur(s). Le (ou les)

tensio-actif(s) est (ou sont) parfois préalablement mélangés à la résine polyester considérée, pour des raisons de solubilité. La teneur en eau du composé hydroxylé est contrôlée et ajustée selon le cas entre 0,05 et 0,50 % en poids.

C) Préparation du prépolymère

On chauffe dans un réacteur le (ou les) diisocyanate(s) utilisé(s) à une température comprise entre 40 et 80°C, puis on y ajoute la (ou les) résine(s) polyester préparée(s) comme indiqué au paragraphe A sous agitation. La température s'élève entre 80 et 110°C et on maintient cette température pendant un temps compris entre 1 et 6 heures. La teneur en groupements NCO est contrôlée et ajustée à une valeur comprise entre 2 et 25 % en poids.

D) Préparation en continu de l'élastomère d'uréthane

On charge le prépolymère préparé comme indiqué au paragraphe C et le composé hydroxylé préparé comme indiqué au paragraphe B, chacun dans une cuve de la machine et on les porte chacun à une température comprise entre 20 et 60°C. On règle les débits, d'une part, du prépolymère et, d'autre part, du composé hydroxylé, qui doivent entrer en réaction, de façon à obtenir le rapport en poids composé hydroxylé/prépolymère désiré dans la tête de mélange de la machine. Ce rapport peut être compris entre 5/95 et 95/5 ; il est généralement de 60/40. Le mélange est coulé ou injecté à une température comprise entre 20 et 60°C dans un moule qui est immédiatement fermé.

E) Mesure des propriétés mécaniques

Pour chaque lot d'élastomère d'uréthane obtenu, on réalise, conformément à la norme DIN 53344, l'essai d'hydrolyse sur une éprouvette de ce lot, essai suivant lequel l'éprouvette en question est placée dans une enceinte pendant 7 jours à 70°C et à 100 % d'humidité relative (vapeurs saturantes d'eau).

On mesure, pour chaque lot, les propriétés mécaniques sur une éprouvette prélevée avant hydrolyse et sur l'éprouvette obtenue après l'hydrolyse réalisée comme indiqué ci-dessus.

Les propriétés mécaniques étudiées sont notamment :

- 5 -résistance à l'abrasion selon la norme DIN 53516 ;
- allongement et charge à la rupture selon la norme ASTM T 412 die C (ou NF T 46002) ;
- résistance à la traction selon la norme ASTM T 412 die C (ou NF T 46002) ;
- 10 -résistance à la déchirure selon la norme ASTM T 1004 (ou NF T 46007)..;
- résistance à la flexion selon la méthode de ROSS FLEX.

En particulier, ce sont les résultats donnés par les essais de la charge à la rupture qui sont jugés les plus  
15 significatifs de la mesure des propriétés mécaniques ; ainsi, pour qu'un élastomère d'uréthane soit jugé performant, c'est-à-dire présente une résistance convenable à l'hydrolyse au sens de la présente invention, sa charge à la rupture doit être conservée à 50% après hydrolyse ou bien elle doit présenter une  
20 valeur au moins égale à 5 MPa. Dans tous les exemples suivants, on a reporté uniquement les valeurs obtenues pour l'allongement et la charge à la rupture ; les autres propriétés ont toutefois dans l'ensemble été conservées pour les élastomères conformes à la présente invention dans des proportions acceptables.

25 Pour illustrer l'amélioration de la résistance à l'hydrolyse que procure le procédé conforme à la présente invention, on a fabriqué un élastomère d'uréthane de référence, qui fait l'objet de l'exemple comparatif ci-après et dont les résines polyester de base ont été réalisées sans avoir recours  
30 à des acides gras polymérisés, et on a également préparé plusieurs élastomères d'uréthane conformes à la présente invention, qui font l'objet des exemples 1 à 10 ci-après et dont les résines polyester de base ont été réalisées avec incorporation d'acides gras polymérisés.

35 Dans ces exemples, tous les pourcentages indiqués

pour les ingrédients s'entendent en poids ; par ailleurs, les pourcentages, également donnés en poids, des acides gras polymérisés dans les élastomères d'uréthane sont des pourcentages ramenés aux produits finis.

## 5 EXEMPLES COMPARATIFS

### A - 1 - Préparation de la résine polyester n° 1

On a utilisé, pour cette préparation, les ingrédients suivants :

- 10 - acide adipique..... 60,23 %
- monoéthylèneglycol..... 18,47 %
- diéthylèneglycol..... 21,28 %
- catalyseur..... 0,02 %

L'indice d'acide doit être  $< 2$  et l'indice

15 d'hydroxyle doit être compris entre 50 et 60.

### 2 - Préparation de la résine polyester n° 2

On a utilisé les ingrédients suivants :

- acide adipique..... 54,82 %
- diéthylèneglycol..... 42,62 %
- 20 - triméthylolpropane..... 2,54 %
- catalyseur ..... 0,02 %

L'indice d'acide doit être  $< 2$  et le nombre d'hydroxyle doit être compris entre 50 et 60.

### 3 - Préparation de la résine polyester n° 3

25 On a utilisé les ingrédients suivants :

- acide adipique..... 62,46 %
- monoéthylèneglycol..... 21,85 %
- diéthylèneglycol..... 4,13 %
- butanediol-1,4..... 11,52 %
- 30 - catalyseur..... 0,02 %

L'indice d'acide doit être  $< 2$  et le nombre d'hydroxyle doit être compris entre 50 et 60.

**B - Préparation du composé hydroxylé**

On a utilisé les ingrédients suivants :

- résine polyester n° 1..... 79,60 %
- résine polyester n° 2..... 15,00 %
- 5 - monoéthylèneglycol..... 4,40 %
- diaza -1,4 bicyclo [2.2.2] octane..... 0,70 %
- tensio-actif consistant en une huile  
siliconée vendue sous la dénomination  
"DOW CORNING DC 193" par la Société "THE DOW  
10 CHEMICAL Co".....0,30 %

**C - Préparation du prépolymère**

On utilise les ingrédients suivants :

- 4,4'-diphénylméthane diisocyanate..... 54,30 %
- résine polyester n° 3..... 45,70 %
- 15 La teneur en groupements NCO doit être égale à  
16,25 %  $\pm$  0,15 % en poids.

**D - Préparation de l'élastomère d'uréthane**

On opère comme décrit au paragraphe D du mode  
opératoire général, le rapport composé hydroxylé/prépolymère  
20 étant de 61,7/38,3.

**E - Mesure des propriétés mécaniques avant et après hydrolyse**

Les résultats obtenus sont indiqués dans le  
tableau suivant :

	Avant Hydrolyse	Après Hydrolyse
Allongement à la rupture (%)	600	450
Charge à la rupture (MPa)	11,0	2,3

30 On constate que la propriété mécanique de la  
charge à la rupture n'est conservée qu'à 20,9 % après  
hydrolyse, ce qui signifie une dégradation chimique de  
l'élastomère,..... démontrant ainsi une très faible  
résistance de cet élastomère d'uréthane de référence.



EXEMPLE 1

On a préparé un élastomère contenant 5,6 % d'acides gras polymérisés.

A - 1 - Préparation d'une résine polyester n° 4

5 On a utilisé les ingrédients suivants :

- acide adipique..... 56,05 %
- "acides dimères" vendus sous la dénomination  
"PRIPOL 1014" par la Société "UNICHEMA" et  
constitués par 1 % de monomères, 95 % de  
10 dimères et 4 % de trimères..... 10,20 %
- monoéthylèneglycol..... 13,65 %
- butanediol-1,4..... 20,08 %
- catalyseur..... 0,02 %

15 L'indice d'acide doit être  $< 2$  et le nombre d'hydroxyle doit être compris entre 50 et 60. La teneur en acides gras polymérisés de cette résine polyester est de 11,80 % en poids.

2 - Préparation de la résine polyester n° 5

On utilise les ingrédients suivants :

- 20 - acide adipique..... 61,79 %
- monoéthylèneglycol..... 15,51 %
- butanediol-1,4..... 22,70 %
- catalyseur..... 0,02 %

25 L'indice d'acide doit être  $< 2$  et le nombre d'hydroxyle doit être compris entre 50 et 60.

B - Préparation du composé hydroxylé

On utilise pour cette préparation les ingrédients suivants :

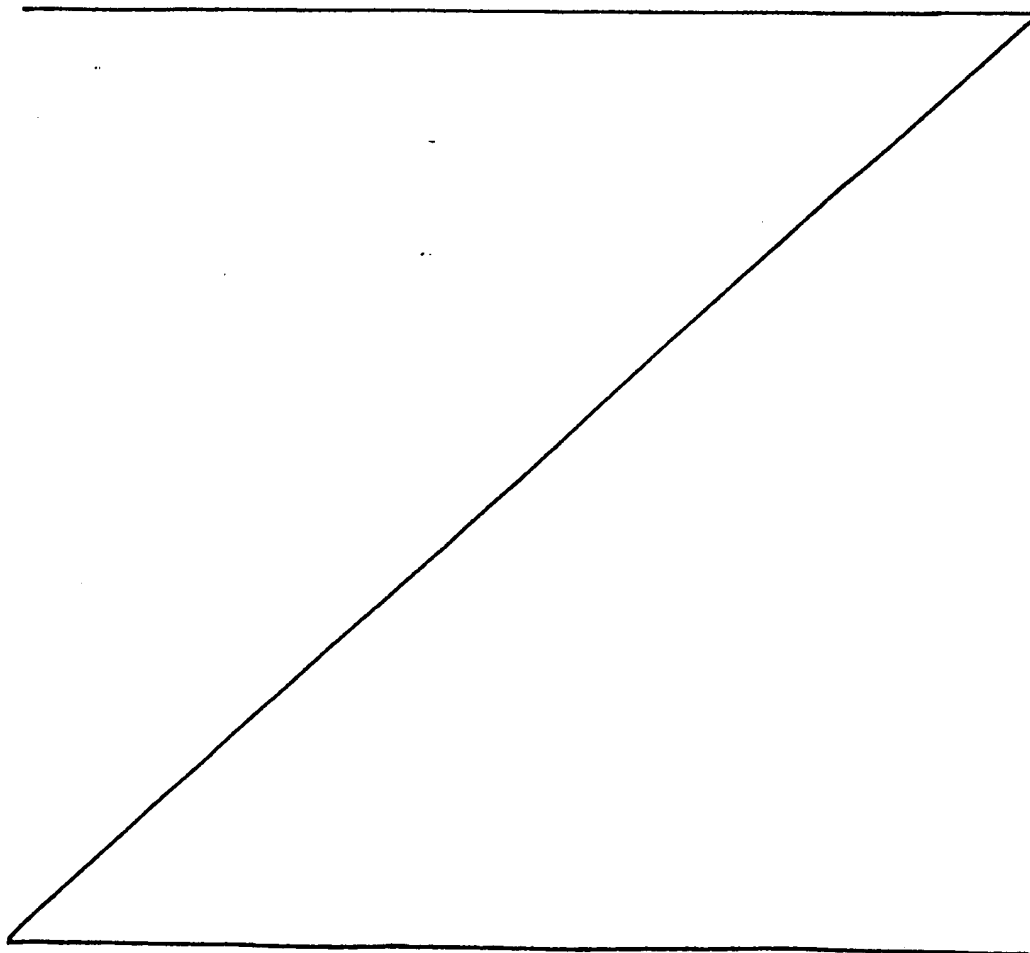
- résine polyester n° 4..... 75,96 %
- 30 - résine polyester n° 2, telle que définie  
à l'exemple comparatif..... 15,00 %
- butanediol-1,4..... 8,10 %
- tensio-actif consistant en une huile  
minérale vendue sous la dénomination  
35 "PLASTIC OIL 263" par la Société "WITCO  
CHEMICAL"..... 0,40 %

- diaza-1,4 bicyclo [2.2.2] octane..... 0,50 %
- eau..... 0,04 %

C - Préparation du prépolymère

On utilise les ingrédients suivants :

- 5 - 4,4'-diphénylméthane diisocyanate présentant une  
teneur en groupement NCO  
de  $33,6 \pm 0,2$  % ..... 51,50 %
  - 4,4'-diphénylméthane diisocyanate modifié par  
des carbodiimides, présentant une teneur  
10 en groupements NCO de  $30 \pm 1$  % en poids....10,80 %
  - résine polyester n° 5.....37,70 %
- La teneur en groupements NCO du prépolymère obtenu



doit être égale à  $19,2 \pm 0,15$  % en poids.

D - Préparation de l'élastomère d'uréthane

On opère comme indiqué au paragraphe D du mode opératoire général en utilisant un rapport en poids composé hydroxylé/prépolymère de 62,1/37,9.

E - Mesure des propriétés mécaniques avant et après l'hydrolyse

	Avant hydrolyse	Après hydrolyse
Allongement à la rupture (%)	500	650
Charge à la rupture (MPa)	11,1	7,5

On constate qu'après l'hydrolyse la charge à la rupture est conservée à raison de 67,6 %, ce qui est estimé largement satisfaisant pour indiquer que l'élastomère d'uréthane ainsi obtenu présente une résistance tout à fait convenable à l'hydrolyse.

EXEMPLE 2

On prépare un élastomère d'uréthane contenant 5,2 % d'acides gras polymérisés.

A - Préparation des résines polyester

On utilise la résine polyester n° 4 dont les constituants sont indiqués à l'exemple 1, ainsi que la résine polyester n° 2 dont les constituants sont indiqués à l'exemple comparatif.

B - Préparation du composé hydroxylé

On utilise les ingrédients suivants :

- résine polyester n° 4..... 74,47 %
- résine polyester n° 2..... 14,71 %
- butanediol-1,4..... 9,90 %
- tensio-actif consistant en une huile minérale  
vendue sous la dénomination "PLASTIC OIL 263"  
par la Société "WITCO CHEMICAL"..... 0,39 %

- diaza-1,4 bicyclo[2.2.2]octane..... 0,49 %
- eau..... 0,04 %

C - Préparation du prépolymère

On utilise le même prépolymère que celui préparé à l'exemple 1.

D - Préparation de l'élastomère d'uréthane

On procède comme indiqué au paragraphe D du mode opératoire général, le rapport en poids composé hydroxylé/prépolymère étant de 58,8/41,2.

10 E - Propriétés mécaniques avant et après hydrolyse

	Avant hydrolyse	Après hydrolyse
15 Allongement à la rupture (%)	450	625
Charge à la rupture (MPa)	16,4	9,7

On constate que la charge à la rupture est après hydrolyse conservée à raison de 59,1 %, d'où il résulte que l'élastomère d'uréthane ainsi préparé peut être estimé satisfaisant du point de vue de la conservation de sa résistance à l'hydrolyse.

EXEMPLE 3

On prépare un élastomère d'uréthane contenant 22,0 % d'acides gras polymérisés.

A - Préparation des résines polyester

On utilise la résine polyester n° 2 telle que définie dans l'exemple comparatif ainsi que la résine polyester n° 6 définie ci-après :

- 30 - acide adipique..... 32,75 %
- "acides dimères" vendus sous la dénomination "PRIPOL 1022" par la Société "UNICHEMA" et composés de 80 % de dimères et de 20 % de trimères..... 40,00 %
- 35 - monoéthylène glycol..... 12,75 %

- diéthylèneglycol..... 14,48 %
- catalyseur..... 0,02 %

L'indice d'acide doit être  $< 2$  et le nombre d'hydroxyle compris entre 50 et 60. La teneur en acides gras polymérisés de cette résine polyester est de 44,71 % en poids.

#### B - Préparation du composé hydroxylé

On utilise les ingrédients suivants :

- résine polyester n° 6..... 79,60 %
- 10 - résine polyester n° 2..... 15,00 %
- tensio-actif consistant en une huile minérale vendue sous la dénomination "PLASTIC OIL 263" par la Société "WITCO CHEMICAL"..... 0,30 %

- 15 - monoéthylèneglycol..... 4,40 %
- diaza-1,4 bicyclo [2.2.2] octane..... 0,70 %

#### C - Préparation du prépolymère

On utilise les ingrédients suivants :

- 4,4'-diphénylméthane diisocyanate..... 54,30 %
- 20 - résine polyester n° 3 ..... 45,70 %

La teneur en groupements NCO doit être égale à  $16,25 \pm 0,15$  % en poids.

#### D - Préparation de l'élastomère d'uréthane

- On procède comme indiqué au paragraphe D du mode opératoire général avec un rapport composé hydroxylé/prépolymère de 61,7/38,3.

#### E - Mesure des propriétés mécaniques avant et après hydrolyse

On a obtenu les résultats suivants :

30

	Avant hydrolyse	Après hydrolyse
Allongement à la rupture (%)	425	500
Charge à la rupture (MPa)	10,0	6,4

35

On constate que la charge à la rupture est conservée à raison de 64 % après l'hydrolyse, ce qui est estimé satisfaisant.

#### EXEMPLE 4

5 On prépare un élastomère d'uréthane contenant 21,7 % d'acides gras polymérisés.

##### A - Préparation de la résine polyester

On prépare une résine polyester n° 7, à base des mêmes ingrédients que la résine polyester n° 6, mais dont  
10 les "acides dimères" consistant en un produit vendu sous la dénomination "HYSTRENE - 3680" par la Société "HUMKO" et présentant une composition de 1,5 % en monomères, 83 % en dimères et 15,5 % en trimères, d'où il résulte que la  
15 teneur en acides gras polymérisés de cette résine polyester n° 7 est de 44,1 % en poids.

##### B - Préparation du composé hydroxylé

On utilise les ingrédients suivants :

- résine polyester n° 7..... 79,60 %
- résine polyester n° 2..... 15,00 %
- 20 - monoéthylèneglycol..... 4,40 %
- tensio-actif consistant en une huile minérale vendue sous la dénomination "PLASTIC OIL 263" par la Société "WITCO CHEMICAL"..... 0,30 %
- 25 - diaza-1,4 bicyclo[2.2.2] octane..... 0,70 %

##### C - Préparation du prépolymère

On utilise les mêmes ingrédients que ceux indiqués à l'exemple 3.

##### D - Préparation de l'élastomère

30 On procède comme indiqué au paragraphe D du mode opératoire général avec un rapport composé hydroxylé/prépolymère de 61,7/38,3.

**E - Mesure des propriétés mécaniques avant et après hydrolyse**

On a obtenu des résultats suivants :

5		Avant hydrolyse	Après hydrolyse
	Allongement à la rupture (%)	425	550
	Charge à la rupture (MPa)	7,9	6,1

10 On observe donc une conservation de 77,2 % de la charge à la rupture après l'hydrolyse, ce qui représente un résultat tout à fait satisfaisant.

**EXEMPLE 5**

15 On prépare un élastomère d'uréthane contenant 9,3 % d'acides gras polymérisés.

**A - Préparation des résines polyester****a) préparation de la résine polyester n° 8**

On utilise les ingrédients suivants :

- 20 - acide adipique..... 46,30 %
- "acides dimères" vendus sous la dénomination "PRIPOL 1022" par la Société "UNICHEMA" et composés de 80 % de dimères et de 20 % de trimères..... 20,00 %
- 25 - monoéthylèneglycol..... 15,80 %
- diéthylèneglycol..... 17,80 %
- catalyseur..... 0,02 %

L'indice d'acide doit être  $< 2$  et le nombre d'hydroxyle compris entre 50 et 60. La teneur en acides gras polymérisés de cette résine polyester est de 22,9 % en poids.

30

**b) préparation de la résine polyester n° 9**

On utilise les ingrédients suivants :

- 35 - acide adipique..... 54,24 %
- diéthylèneglycol..... 42,49 %
- triméthylolpropane..... 3,25 %
- catalyseur..... 0,02 %

L'indice d'acide doit être  $< 2$  et le nombre d'hydroxyle compris entre 50 et 60.

**B - Préparation du composé hydroxylé**

On utilise les ingrédients suivants :

- 5 - résine polyester n° 8..... 84,20 %  
 - monoéthylèneglycol..... 13,48 %  
 - phtalate d'isobutyle..... 1,00 %  
 - tensio-actif consistant en une huile siliconée  
 vendue sous la dénomination "DOW CORNING DC  
 10 193" par la Société "THE DOW CHEMICAL"..... 0,40 %  
 - diaza-1,4 bicyclo [2.2.2]  $\alpha$  tane..... 0,45 %  
 - eau..... 0,47 %

**C - Préparation du prépolymère**

On utilise les ingrédients suivants :

- 15 - 4,4'- diphénylméthane diisocyanate présentant  
 une teneur en groupements NCO  
 de  $33,6 \pm 0,2$  % en poids..... 66,00 %  
 -4,4'-diphénylméthane diisocyanate modifié par  
 des carbodiimides et présentant une teneur en  
 20 groupements NCO de  $30 \pm 1$  % en poids..... 5,00 %  
 - résine polyester n° 9.....29,00 %

La teneur en groupements NCO doit être égale  
 à  $22,15 \pm 0,15$  % en poids.

**D - Préparation de l'élastomère**

- 25 On procède comme indiqué au paragraphe D du mode  
 opératoire général avec un rapport composé hydroxylé/prépolymère  
 de 48,1/51,9.

**E - Mesure des propriétés mécaniques avant et après hydrolyse**

On a obtenu les résultats suivants :

30

	Avant hydrolyse	Après hydrolyse
Allongement à la rupture (%)	300	350
Charge à la rupture (MPa)	9,15	6,4

35



On observe donc une conservation de 69,9 % de la charge à la rupture après l'hydrolyse, ce qui constitue un résultat tout-à-fait satisfaisant.

#### EXEMPLE 6

- 5 On prépare un élastomère d'uréthane renfermant 9,8 % d'acides gras polymérisés.

#### A - Préparation des résines polyester

##### a) préparation de la résine polyester n° 10

On utilise les ingrédients suivants :

- 10 - acide adipique..... 47,22 %  
 - "acides dimères" vendus sous la dénomination  
 "PRIPOL 1022" par la Société "UNICHEMA" et  
 présentant une composition de 80 % en  
 dimères et de 20 % en trimères ..... 20,79 %  
 15 - monoéthylèneglycol..... 14,97 %  
 - diéthylène glycol..... 17,00 %  
 - catalyseur..... 0,02 %

L'indice d'acide doit être  $< 2$  et le nombre d'hydroxyle compris entre 50 et 60. La teneur en acides gras polymérisés de cette résine polyester est de 23,87 % en poids.

##### b) préparation de la résine polyester n° 11

On utilise les ingrédients suivants :

- 25 - acide adipique..... 54,14 %  
 - diéthylèneglycol..... 45,84 %  
 - catalyseur..... 0,02 %

L'indice d'acide doit être  $< 2$  et le nombre d'hydroxyle compris entre 50 et 60.

#### B - Préparation du composé hydroxylé

On utilise les ingrédients suivants :

- 30 - résine polyester n° 10..... 82,40 %  
 - monoéthylèneglycol..... 11,30 %  
 - phtalate d'isobutyle..... 5,00 %  
 - tensio-actif consistant en une huile  
 siliconée vendue sous la dénomination  
 35 "DOW CORNING DC 193" par la Société "THE DOW  
 CHEMICAL"..... 0,40 %

25

- diaza-1,4 bicyclo [2.2.2] octane..... 0,55 %
- eau..... 0,35 %

C - Préparation du prépolymère

On utilise les ingrédients suivants :

- 5 - 4,4'- diphénylméthane diisocyanate présentant  
une teneur en groupements NCO  
de  $33,6 \pm 0,2$  % en poids..... 65,10 %
- résine polyester n° 11..... 34,90 %

La teneur en groupements NCO doit être égal à

- 10  $20,4 \pm 0,15$  % en poids.

D - Préparation de l'élastomère

On procède comme indiqué au paragraphe D du mode opératoire général avec un rapport composé hydroxylé/polymère de 50/50.

- 15 E - Mesure des propriétés mécaniques avant et après hydrolyse

On a obtenu les résultats suivants :

	Avant hydrolyse	Après hydrolyse
20		
Allongement à la rupture (%)	400	450
Charge à la rupture (MPa)	9,15	5,85

- 25 On observe que la charge à la rupture est conservée  
à raison de 63,9 % après hydrolyse, ce qui est estimé tout  
à fait satisfaisant.

EXEMPLE 7

On prépare un élastomère d'uréthane contenant  
12,0 % d'acides gras polymérisés.

- 30 A - Préparation des résines polyester

On utilise une résine polyester identique à la  
résine polyester n° 2 telle que définie à l'exemple comparatif  
et on prépare la résine polyester n° 12 avec les ingrédients  
suivants :

35

- acide adipique..... 43,45 %
- anhydride phtalique..... 4,84 %
- acides dimères vendus sous la dénomination  
"PRIPOL 1022" par la Société "UNICHEMA" et  
5   présentant une composition de 80 % en  
      dimères et de 20 % en trimères..... 19,30 %
- monoéthylèneglycol..... 15,16 %
- diéthylèneglycol..... 17,23 %
- catalyseur..... 0,02 %
- 10       L'indice d'acide doit être  $< 2$  et le nombre  
      d'hydroxyle compris entre 50 et 60. La teneur en acides gras  
      polymérisés de cette résine polyester est de 21,91 % en poids.

#### B - Préparation du composé hydroxylé

On utilise les ingrédients suivants :

- 15 - résine polyester n° 12..... 89,57 %
- résine polyester n° 2..... 5,00 %
- monoéthylèneglycol..... 4,40 %
- tensio-actif consistant en une huile  
      minérale vendue sous la dénomination  
20   "PLASTIC OIL 263" par la Société "WITCO  
      CHEMICAL"..... 0,30 %
- diaza-1,2 bicyclo [2.2.2] octane..... 0,70 %
- eau..... 0,03 %

#### C - Préparation du prépolymère

- 25       On utilise le même prépolymère que celui préparé  
      à l'exemple 3.

#### D - Préparation de l'élastomère d'uréthane

- On procède comme indiqué au paragraphe D du mode  
opératoire général avec un rapport composé hydroxylé/prépolymère  
30   mère de 61,3/38,7. \_\_\_\_\_

E - Mesure des propriétés mécaniques avant et après hydrolyse

On a obtenu les résultats suivants :

5		Avant hydrolyse	Après hydrolyse
	Allongement à la rupture (%)	650	800
	Charge à la rupture (MPa)	16,6	7,2

10 On constate par conséquent une conservation de 43,4 % de la charge à la rupture après l'hydrolyse, mais cette dernière reste supérieure à 5 MPa, d'où il résulte que l'élastomère d'uréthane ainsi préparé est estimé présenter

15 une résistance à l'hydrolyse convenable.

EXEMPLE 8

On prépare un élastomère d'uréthane contenant 10,5 % d'acides gras polymérisés.

A - Préparation des résines polyester

20 On utilise la résine polyester n° 2 telle que préparée à l'exemple comparatif ainsi que la résine polyester n° 13 dont les ingrédients sont indiqués ci-après :

- acide adipique..... 38,64 %
- anhydride phtalique..... 9,65 %
- 25 - "acides dimères" vendus sous la dénomination "PRIPOL 1022" par la Société "UNICHEMA" et présentant une composition de 80 % en dimères et de 20 % en trimères ..... 19,30 %
- monoéthylèneglycol..... 15,17 %
- 30 - diéthylèneglycol. .... 17,22 %
- catalyseur..... 0,02 %

L'indice d'acide doit être  $< 2$  et le nombre d'hydroxyle compris entre 50 et 60. La teneur en acides gras polymérisés de cette résine polyester est de 21,62 % en poids.

**B - Préparation du composé hydroxylé**

On utilise les ingrédients suivants :

- résine polyester n° 13..... 79,65 %
- résine polyester n° 2..... 15,00 %
- 5 - monoéthylèneglycol... .. 4,40 %
- tensio-actif consistant en une huile  
minérale vendue sous la dénomination  
"PLASTIC OIL 263" par la Société "WITCO  
CHEMICAL"..... 0,40 %
- 10 - diaza-1,4 bicyclo [2.2.2] octane..... 0,50 %
- eau..... 0,05 %

**C - Préparation du prépolymère**

On utilise le même prépolymère que celui préparé  
à l'exemple 3.

**15 D - Préparation de l'élastomère**

On procède comme indiqué au paragraphe D du mode  
opératoire général avec un rapport composé hydroxylé/prépolymère  
de 61/39.

**E - Mesure des propriétés mécaniques avant et après hydrolyse**

20

On a obtenu les résultats suivants :

	Avant hydrolyse	Après hydrolyse
25 Allongement à la rupture (%)	575	850
Charge à la rupture (MPa)	11,7	5,4

On observe une conservation de 46,2 % de la charge  
à la rupture après hydrolyse, cette charge est toutefois  
30 supérieure à 5 MPa, ce qui fait que l'élastomère d'uréthane  
ainsi obtenu est jugé satisfaisant.

**EXEMPLE 9**

On prépare un élastomère contenant 9,4 % d'acides  
gras polymérisés.

35

A - Préparation des résines polyester

On utilise la résine polyester n°13 telle que définie à l'exemple 8 et la résine polyester n°2 telle que définie à l'exemple comparatif.

5 B - Préparation du composé hydroxylé

On utilise les ingrédients suivants :

- résine polyester n° 13..... 78,05 %
- résine polyester n° 2..... 14,70 %
- monoéthylèneglycol..... 6,30 %
- 10 - tensio-actif consistant en une huile  
minérale vendue sous la dénomination  
"PLASTIC OIL 263" par la Société "WITCO  
CHEMICAL"..... 0,40 %
- diaza-1,4 bicyclo [2.2.2] octane..... 0,50 %
- 15 - eau..... 0,05 %

C - Préparation du prépolymère

On utilise le même prépolymère que celui défini à l'exemple 3.

D - Préparation de l'élastomère d'uréthane

- 20 On procède comme indiqué au paragraphe D du mode opératoire général avec un rapport composé hydroxylé/prépolymère de 55,9/44,1.

E - Mesure des propriétés mécaniques avant et après hydrolyse

On a obtenu les résultats suivants :

25

	Avant hydrolyse	Après hydrolyse
-----	-----	-----
Allongement à la rupture (%)	550	700
30 Charge à la rupture (MPa)	19,7	7,2

- On observe une conservation de 36,5 % de la charge à la rupture après hydrolyse, mais cette charge est toutefois supérieure à 5 MPa, ce qui fait que l'élastomère d'uréthane  
35 ainsi obtenu peut être estimé satisfaisant du point de vue de sa résistance à l'hydrolyse.

EXEMPLE 10

On prépare un élastomère contenant 7,9 % d'acides gras polymérisés.

A - Préparation de la résine polyester

- 5 On utilise la résine polyester n° 4, dont la formulation est donnée à l'exemple 1, ce polyester contenant 11,8 % en poids d'acides gras polymérisés.

B - Préparation du composé hydroxylé

- 10 On utilise un composé hydroxylé qui est uniquement constitué par un agent d'allongement de chaîne, à savoir le butanediol-1,4.

C - Préparation du prépolymère

On utilise les ingrédients suivants :

- 15 - résine polyester n° 4..... 71,4 %  
- 4,4'-diphénylméthane diisocyanate..... 28,6 %

La teneur en groupements NCO doit être égale à  $6,6 \pm 0,15$  % en poids.

D - Préparation de l'élastomère d'uréthane

- 20 On procède comme indiqué au paragraphe D du mode opératoire général avec un rapport composé hydroxylé/prépolymère de 6,5/93,5.

E - Mesure des propriétés mécaniques avant et après hydrolyse

On a obtenu les résultats suivants :

25

	Avant hydrolyse	Après hydrolyse
Allongement à la rupture (%)	550	700
Charge à la rupture (MPa)	48	32

30

On constate que la charge à la rupture est conservée à raison de 66,6 % après l'hydrolyse, ce qui est jugé satisfaisant.

REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé pour améliorer la résistance à l'hydrolyse d'un élastomère d'uréthane saturé, ledit élastomère étant préparé par réaction d'un composé hydroxylé avec un prépolymère, le rapport en poids composé hydroxylé/prépolymère étant compris entre 5/95 et 95/5, ledit composé hydroxylé consistant :
- soit en au moins un agent d'allongement de chaîne ;
  - soit en au moins une résine polyester saturée en présence d'additifs usuels ;
  - soit en un mélange d'au moins un agent d'allongement de chaîne et d'au moins une résine polyester saturée en présence d'additifs usuels ;
- chaque agent d'allongement de chaîne et chaque résine polyester renfermant au moins deux fonctions hydroxyle terminales, ledit prépolymère étant préparé par réaction d'au moins une résine polyester saturée renfermant au moins deux fonctions hydroxyle terminales et d'au moins un isocyanate organique de fonctionnalité au moins égale à 2, le (ou les) isocyanate(s) étant en excès molaire par rapport à la (ou aux) résine(s) polyester, chacune des résines polyester étant préparée par réaction d'au moins un polyacide sur au moins un polyol, caractérisé par le fait que l'on remplace, pour la préparation d'au moins l'une des résines polyester, une fraction du (ou des) polyacide(s) par au moins un acide gras polymérisé essentiellement constitué d'un dimère et/ou d'un trimère, la charge initiale totale en acide(s) gras polymérisé(s) étant comprise entre 1 et 35% en poids, ces pourcentages étant ramenés au produit fini.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on choisit une charge initiale en acide(s) gras polymérisé(s) comprise entre 4 et 25 % en poids, ces pourcentages étant ramenés au produit fini.
- 3 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait qu'on utilise un acide gras polymérisé essentiellement constitué d'un dimère et d'un tri-



mère et renfermant de 4 à 25% en poids de trimère.

4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait qu'on utilise un acide gras polymérisé renfermant 80% en poids environ de dimère et 20% en poids environ de trimère.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'on choisit les acides gras polymérisés dans le groupe constitué par les dimères et trimères de monoacides aliphatiques insaturés ayant de 8 à 24 atomes de carbone, et leurs mélanges entre eux.

6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait que l'on introduit les acides gras polymérisés sous la forme d'acides gras dimères et trimères qui sont obtenus par fractionnement d'acides gras polymérisés ou de mélanges d'acides gras polymérisés, et qui contiennent, en poids, moins de 1,5 % environ de monomères.

7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que l'on introduit les acides gras polymérisés sous forme d'une composition polymère qui est issue d'un mélange d'acides gras insaturés contenant en moyenne 18 atomes de carbone et qui renferme :

- de 0 à 1,5% en poids de monomères ;
- de 80 à 96% en poids de dimères ; et
- de 4 à 20% en poids de trimères.

8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que l'on choisit un rapport en poids composé hydroxylé/prépolymère de l'ordre de 60/40.

9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que l'on met en oeuvre des résines polyester dont l'indice d'acide est inférieur à 2 et l'indice d'hydroxyle est compris entre environ 25 et 230.

10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que l'on met en oeuvre un prépolymère dont la teneur en groupements isocyanate se situe entre 2 et 25% en poids.

11 - Compositions pour la mise en oeuvre du procédé tel que défini à l'une des revendications 1 à 10, ces compositions consistant en :

- au moins une résine polyester saturée renfermant
- 5 au moins deux fonctions hydroxyle terminales et formulée à partir d'au moins un polyacide et d'au moins un polyol ;
- un composé hydroxylé consistant :
  - soit en au moins un agent d'allongement de chaîne ;
  - soit en au moins l'une desdites résines polyester en présence d'additifs usuels ;
  - 10 - soit en un mélange d'au moins un agent d'allongement de chaîne et d'au moins l'une desdites résines polyester en présence d'additifs usuels,
  - chaque agent d'allongement de chaîne renfermant au moins
  - 15 deux fonctions hydroxyle terminales ; et
  - un prépolymère formulé à partir d'au moins l'une desdites résines polyester et d'au moins un isocyanate organique de fonctionnalité au moins égale à 2, le (ou les) isocyanate(s) étant en excès molaire par rapport à la (ou
  - 20 aux) résine(s) polyester,
  - ledit composé hydroxylé et ledit prépolymère constituant les ingrédients de la formulation de l'élastomère d'uréthane que l'on veut obtenir, ces ingrédients étant utilisés dans un rapport en poids compris entre 5/95 et 95/5, caractérisées
  - 25 par le fait qu'au moins l'une des résines polyester comporte, dans sa formulation, au moins un acide gras polymérisé essentiellement constitué d'un dimère et/ou d'un trimère, la charge initiale totale en acide(s) gras polymérisé(s) étant comprise entre 1 et 35%, de préférence entre 4 et 25%
  - 30 en poids, ces pourcentages étant ramenés au produit fini.

12 - Compositions selon la revendication 11, caractérisées par le fait que l'acide gras polymérisé est essentiellement constitué d'un dimère et d'un trimère et renferme de 4 à 25% en poids de trimère.

13 - Compositions selon la revendication 12, caractérisées par le fait que l'acide gras polymérisé renferme 80% en poids environ de dimère et 20% en poids environ de trimère.

5 14 - Compositions selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisées par le fait que les acides gras polymérisés sont choisis dans le groupe constitué par les dimères et trimères de monoacides aliphatiques insaturés ayant de 8 à 24 atomes de carbone, et leurs mélanges  
10 entre eux.

15 15 - Compositions selon la revendication 14, caractérisées par le fait que les acides gras polymérisés sont présents dans la formulation du (ou des) polyester(s) sous la forme d'acides gras dimères et trimères qui sont obtenus par fractionnement d'acides gras polymérisés ou de mélanges d'acides gras polymérisés et qui contiennent, en poids, moins de 1,5% environ de monomères.

20 16 - Compositions selon la revendication 15, caractérisées par le fait que les acides gras polymérisés sont présents, dans la formulation du (ou des) polyester(s) sous forme d'une composition polymère qui est issue d'un mélange d'acides gras insaturés contenant en moyenne 18 atomes de carbone et qui renferme :

- 25 - de 0 à 1,5% en poids de monomères ;  
- de 80 à 96% en poids de dimères ; et  
- de 4 à 20% en poids de trimères.

30 17 - Elastomère d'uréthane présentant une résistance améliorée à l'hydrolyse et obtenu par le procédé tel que défini à l'une des revendications 1 à 10.



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0158665

Numéro de la demande

EP 85 40 0236

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
X	US-A-3 714 092 (M.P. MAZZEO et al.) * Colonnes 11,12, revendication 1; colonne 3, lignes 18-55; colonne 4, lignes 11-22 * & CA - A - 987 827 (Cat. D)	1,9,11 ,17	C 08 G 18/42 C 08 G 18/10 C 08 G 18/66
D,A	US-A-3 349 049 (J.J. SEIWERT et al.) * Colonne 4, revendication 1; colonne 1, ligne 67 - colonne 2, ligne 65 *	1-5,11 -14,17	
D,A	US-A-3 406 134 (J.J. SEIWART et al.) * Colonne 6, revendications 1,2,4; colonne 3, ligne 48 - colonne 4, ligne 5 *	1,2,9 11,12 17	
A	GB-A-1 458 069 (GENERAL MILLS) * Pages 9,10, revendications 1-4; page 2, ligne 127 - page 3, ligne 6 *	1,11	C 08 G
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 17-06-1985	Examineur VAN PUYMBROECK M.A.
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b>			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	